

DERWENT-ACC-NO: 1978-41426A

DERWENT-WEEK: 197823

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Water soluble, partially
de:acetylated chitin - in fibre
or film form, used e.g. as flocculant
for water treatment

PATENT-ASSIGNEE: AJINOMOTO KK[AJIN]

PRIORITY-DATA: 1976JP-0122054 (October 12, 1976)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PAGES | PUB-DATE | MAIN-IPC |
|---------------|-------|----------------|----------|
| LANGUAGE | | | |
| JP 53047479 A | | April 27, 1978 | N/A |
| 000 | N/A | | |
| JP 84019122 B | | May 2, 1984 | N/A |
| 000 | N/A | | |

INT-CL (IPC): C08B037/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53047479A

BASIC-ABSTRACT:

A noncrystalline water-soluble and partially deacetylated chitin consists of 40-60% of (A) N-acetyl-D-glycosamine unit and 60-40% of (B) D-glycosamine unit. When naturally produced chitin is hydrolyzed with an alkali in a homogeneous system at <50 degrees C, the chitin is partially deacetylated so as to result in the deacetylation rate of 40-60%; (A) the partially deacetylated chitin is dealkylised by controlling the pH of (A) to the isoelectric point with an acid or dealkalised with alcohols (e.g. methanol, t-butanol), ion-exchange resin, etc.

ok

The alkaline hydrolysing agent is pref. aq. soln. contg. 5-50% of alkali metal hydroxide. The chitin is soluble in water and acid but insol. in other solvent, absorb metals, e.g. copper and can be decomposed by microorganisms.

The chitin is formed into fibre or film and used as a polymeric flocculant for water-treatment, ion-exchange resin, packaging film for foods, medical materials, etc.

TITLE-TERMS: WATER SOLUBLE DE ACETYLATE CHITIN FIBRE FILM
FORM FLOCCULATE WATER
TREAT

ADDL-INDEXING-TERMS:
ION EXCHANGE RESIN PACKAGE

DERWENT-CLASS: A11 A91 D15 F01

CPI-CODES: A03-A; A10-E09; D03-K08; D04-B09; F01-D10;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:
Key Serials: 0226 1989 2008 2513 2524 2606 2705 2708 2710
2764 2780
Multipunch Codes: 011 02& 231 244 259 381 435 481 54- 541
544 57- 61- 633 642
645 722

公開特許公報

昭53—47479

⑥Int. Cl.²
C 08 B 37/08

識別記号

52日本分類
26(1) B 2府内整理番号
6424—45

43公開 昭和53年(1978)4月27日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

54水溶性部分脱アセチル化キチン及びその製造法

武藏野市吉祥寺北町3—6—5

⑩特 願 昭51—122054

栗田恵輔

⑪出 願 昭51(1976)10月12日

武藏野市境南町5—3—24

⑫發明者 岩倉義男

山南隆徳

東京都杉並区高井戸西2—18—
14東京都杉並区下高井戸3—27—
9

同 小倉勝幸

⑬發明者 同

⑭出願人 味の素株式会社

東京都中央区京橋1丁目6番地

明細書

1. 発明の名称

水溶性部分脱アセチル化キチン及びその製造法

アセチル化キチンの製造法。

2. 特許請求の範囲

3. 発明の詳細な説明

- (1) N-アセチル-D-グルコサミンとD-グルコサミンとを構成単位とし、N-アセチル-D-グルコサミン単位の含量40～60%、D-グルコサミン単位の含量60～40%であるところの非晶質の水溶性部分脱アセチル化キチン。
- (2) 天然産キチンを50℃以下の温度で均一系でアルカリ加水分解する際にキチンの脱アセチル化率が40～60%になるよう部分脱アセチル化を行ない、次いで酸で該部分脱アセチル化キチンの等電点pHに調整するか或いはアルコール類、イオン交換樹脂等で脱アルカリすることを特徴とする非晶質の水溶性部分脱アセチル化キチンの製造法。
- (3) アルカリ加水分解剤が5～50%濃度のアルカリ金属水酸化物水溶液であるところの、特許請求の範囲(2)項に記載の非晶質の水溶性部分脱

本発明はN-アセチル-D-グルコサミンとD-グルコサミンとを構成単位とし、N-アセチル-D-グルコサミン単位の含量40～60%、D-グルコサミン単位の含量60～40%であるところの非晶質の水溶性部分脱アセチル化キチン及びその製造法に関する。

ここでいう天然産キチンとは、かに、えびあるいはおきあみなどの甲殻類の外皮より、炭酸カルシウムなどの無機物および蛋白質を除去して得られる天然高分子のことである。現在、かに、あるいはえびは世界各地で多量に捕獲されているが、その甲殻のほとんどは利用されることなく廃棄されている。また最近、蛋白源として注目されているおきあみは資源的に無尽蔵であるが、その甲殻の有効利用についてもほとんど考えられていない。

天然産キチンの化学構造はN-アセチル-D-グルコサミン単位がβ-1,4-結合を介して主繰り返し単位とする重合体であるが、その中に多少、

D-グルコサミン単位も存在することが知られている。また天然産キチンは一般的の溶媒に不溶でしかも不融である。前述したように多量に入手でき、約300°C程度まで安定で良好な金属吸着能を有し、さらにまた微生物により分解可能であるなどの特性を有しながら、天然産キチンがほとんど有効利用されていない主な原因の一つはその不溶不融性であると考えられる。

一方、天然産キチンの構成単位であるN-アセチル-D-グルコサミンのアセチル基をほとんど脱アセチル化したいわゆるキトサンは遊離のアミノ基を有し中性又は塩基性水溶液では不溶性であるが酸性水溶液には、アミノ基が塩をつくつて溶解する。

又従来天然産キチンを不均一系でアルカリで脱アセチル化することによる、構造的には結晶質の部分を有する部分脱アセチル化キチンが知られているが、本物質についても水に不溶性で、酸性水溶液には可溶性である。

このような水不溶性化合物は酸性溶液のみにし

-3-

ことを特徴とする非晶質の水溶性部分脱アセチル化キチンの製造法に関する。

本発明によつて製造される水溶性部分脱アセチル化キチンはN-アセチル-D-グルコサミン単位とD-グルコサミン単位から構成されるランダム共重合体である。

本発明の水可溶性部分脱アセチル化キチンは次のようにして製造される。

先ず、天然産キチン粉末を5~50%濃度のアルカリ水溶液に分散させ、これに氷を加えて攪拌するか或いは分散液を直接凍結し、次に解凍する操作を繰り返すことによつて粘稠なアルカリキチン水溶液が調製される。アルカリ加水分解剤として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸アルカリ金属塩等が用いられるが、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。アルカリキチン水溶液の調製段階でも既に20%程度の脱アセ

チル化が進行しているが、このものの生成物は水に不溶性である。従つて目的とする40~60%の脱アセチル化を達成するまでに調製されたアルカリキチン水溶液を更に所定時間熟成させる。この場合50°Cを超える温度ではキチン化合物の沈殿が析出し、不均一系となつて了うため、熟成は50°C以下の温度で均一系の状態を保持して行うことが必要である。

本発明の目的は天然産キチンを均一系で部分脱アセチル化させることによつて製造される新規な水可溶性部分脱アセチル化キチン及びその製造法を提供することにある。

本発明者は天然界に広く分布しているキチンの有効利用をはかるべく水にも溶解し得るキチン類縁体の製造法について銳意研究した結果、キチンを均一系でアルカリ加水分解する方法で部分的に脱アセチル化を行なつた場合には脱アセチル化された、いわゆるグルコサミン単位が一定割合に含まれる部分脱アセチル化キチンのみが水に易溶性であることを見出した。

即ち、本発明は天然産キチンを50°C以下の温度で均一系でアルカリ加水分解する際にキチンの脱アセチル化率が40~60%になるよう部分脱アセチル化を行ない、次いで酸で該部分脱アセチル化キチンの等電点pHに調整するか或いはアルコール類、イオン交換樹脂等で脱アルカリする

-4-

アル化が進行しているが、このものの生成物は水に不溶性である。従つて目的とする40~60%の脱アセチル化を達成するまでに調製されたアルカリキチン水溶液を更に所定時間熟成させる。この場合50°Cを超える温度ではキチン化合物の沈殿が析出し、不均一系となつて了うため、熟成は50°C以下の温度で均一系の状態を保持して行うこと必要である。

脱アセチル化の進行度合はポリマー濃度、アルカリ濃度、熟成温度、熟成時間と密接な関係を有するが、ポリマー濃度、アルカリ濃度を夫々一定にしたときの、脱アセチル化の進行度合と熟成温度、熟成時間とは一定の関係がある。例えば後記実施例1の方法に準じて調製した、ポリマー濃度1%、アルカリ濃度10%のアルカリキチン水溶液を所定温度に保持した場合に於ける、単離した生成物の脱アセチル化率とアルカリ処理(熟成)時間との関係は第1図に示した通りである。尚、第1表中-○-は熟成温度25°C、-▲-は熟成温度30°C、-■-は熟成温度40°Cの場合

-5-

合を示す。

第1図から明らかのように、目的とする40~60%の脱アセチル化率を達成するための条件は熟成温度25°Cでは30~110時間、30°Cでは20~50時間、40°Cでは10~30時間である。通常、熟成温度0~50°Cで40~60%の脱アセチル化を達成するための好適な条件は実験的経験則によつて容易に設定することができる。

40~60%の脱アセチル化率になるように均一系アルカリ加水分解による部分脱アセチル化を行なつた後に、この部分脱アセチル化キチンのアルカリ水溶液を塩酸、硫酸等の酸でpHメーター測定下に該部分脱アセチル化キチンの等電点であるpH8~9に正解にpHを調整するか、或いはメタノール、イソプロパノール、t-ブタノール等のアルコール類、イオン交換樹脂等で脱アルカリ処理する。脱アルカリ処理後、アセトン、メタノール等の有機溶媒中に沈殿すれば水可溶性部分脱アセチル化キチンが沈殿してくるので、これを沪別し、水-メタノール混合溶媒で十分に洗滌する

-7-

形して、種々の用途に使用することができる。例示すれば水処理用高分子凝集剤、イオン交換樹脂、微生物により分解可能な食品包装用フィルム、酵素固定化担体、医療用材料等をあげることができると、本共重合体の用途はこれに限られるものではない。

以下、実施例によつて具体的に説明する。

実施例1

車えびの甲殻よりハックマンの方法(Australian J. Biol. Sci., L, 168 (1954))に従つて単離した天然産キチン粉末(80メッシュ)3gを75mlの40%水酸化ナトリウム水溶液に分散し、25°Cで3時間放置する。この分散液を0°Cに冷却し、これに225gの氷を加え、攪拌するとポリマー濃度1%、アルカリ濃度10%の高粘度なアルカリキチンのアルカリ水溶液が得られる。この水溶液をグラスフィルターで沪過し、沪液を25°Cで72時間放置した後、冷却する。次にこの溶液に濃塩酸を加えてpHを約9とした後、pHメーターを使い、希塩酸でpH8.7とする。この中和した溶

-9-

ことにより精製品を得ることができる。又、電気透析、浸透膜の方法によつて脱塩し精製品となすことも可能である。

このように得られた部分脱アセチル化キチンは、水に易溶性で白色の綿状を呈しており、N-アセチル-D-グルコサミン単位含有率40~60%、D-グルコサミン単位含有率60~40%から構成された共重合体である。又、本ポリマーのX線回折によれば、非晶性物質であり、ランダムに脱アセチル化された物質であることを示している。本ポリマーを水に溶解しキャストすることによつて良好なフィルムを成形することができる。

化学的特性として、水および酸に可溶、これ以外の溶媒には不溶であり、銅などの金属を吸着し、またさらに微生物によつて分解可能であることをあげることができます。また、本共重合体は遊離のアミノ基を持つため、ポリカチオンとしての性質も持つ。

従つてこの水可溶性部分脱アセチル化キチンは、このままの形状であるいは繊維又はフィルムに成

-8-

液を4gのアセトン中へ滴下して沈殿を析出させ、沪別、単離後、水とメタノールの混合物で繰り返し洗浄して、部分脱アセチル化キチンを得る。この部分脱アセチル化キチンは冷水、冰水及び水に溶解する。

また、この水可溶性部分脱アセチル化キチンを水に溶解して0.1規定の塩酸で滴定して遊離のアミノ基を定量した結果および、水可溶性部分脱アセチル化キチンを200メッシュの粉末とし、これを25% p-トルエンスルホン酸水溶液中100°Cで加熱加水分解してその結果生じた酢酸を定量した結果よりこの水可溶性部分脱アセチル化キチン中のD-グルコサミン単位とN-アセチル-D-グルコサミン単位の比は53:47すなわち、脱アセチル化53%であることが判明した。

この水可溶性部分脱アセチル化キチンは白色、綿状化合物で、このもののX線回析図は第2図に示した通りで、非晶質であることを示した。

又この水可溶性部分脱アセチル化キチンを水に溶解し粘度を測定した結果対数粘度4.5~6dl/g(濃

-10-

第1表

| 処理時間 時間 | 脱アセチル化率 | 生成物の等電点pH* | 水に対する溶解性 |
|------------|---------|------------|----------|
| 10 | 30% | 7.6 | 不溶 |
| 28 | 37 | 7.9 | " |
| 32 | 42 | 8.1 | 可溶 |
| 53 | 47 | 8.3 | " |
| 77 | 53 | 8.7 | " |
| 98 | 59 | 8.9 | " |
| 111 | 63 | 9.1 | 不溶 |
| 170 | 72 | 9.3 | " |
| 240 | 76 | 9.4 | " |

注：0.1N 塩酸滴定曲線より求めた。

実施例2

実施例1で調製したアルカリキチンのアルカリ水溶液を30℃で27時間放置した後、実施例1と同様な単離操作をおこなつて水可溶性部分脱アセチル化キチンを得た。

この水可溶性部分脱アセチル化キチンは脱アセチル化度が48%であり、この他の性状は実施例1の場合と同様であつた。尚、本ポリマーの対数

-12-

粘度は5.0 dl/gであつた。

実施例3

実施例1で調製したアルカリキチンのアルカリ水溶液を40℃で24時間放置した後、実施例1の場合と同様な単離操作をおこなつて水可溶性部分脱アセチル化キチンを得た。

この水可溶性部分脱アセチル化キチンは脱アセチル化度が49%であり、この他の性状は実施例1の場合と同様であつた。本ポリマーの対数粘度は5.1 dl/gであつた。

実施例4

実施例1で調製したアルカリキチンのアルカリ水溶液を50℃で20時間放置した後、実施例1の場合と同様な単離操作をおこなつて水可溶性部分脱アセチル化キチンを得た。

この水可溶性部分脱アセチル化キチンは脱アセチル化度58%であり、この他の性状は実施例1の場合と同様であつた。

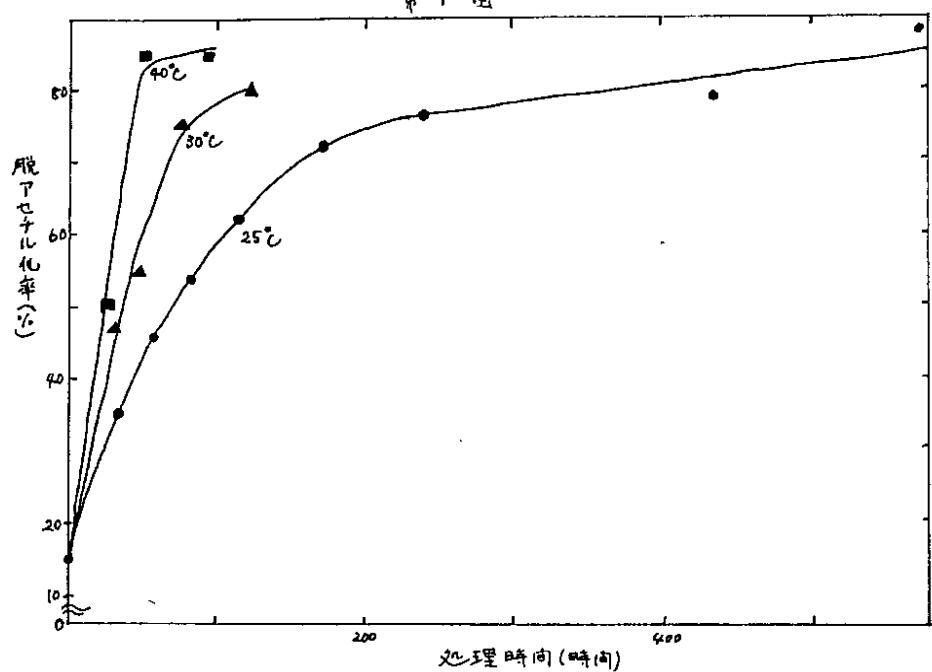
4図面の簡単な説明

第1図は実施例1の方法に準じて調製したアルカリキチン水溶液を所定温度に保持した場合における、生成物の脱アセチル化率と処理時間との関係を示した曲線図を示す。第2図は実施例1の生成物のX線回折図を、第3図は実施例1の生成物の赤外線吸収スペクトルを示す。

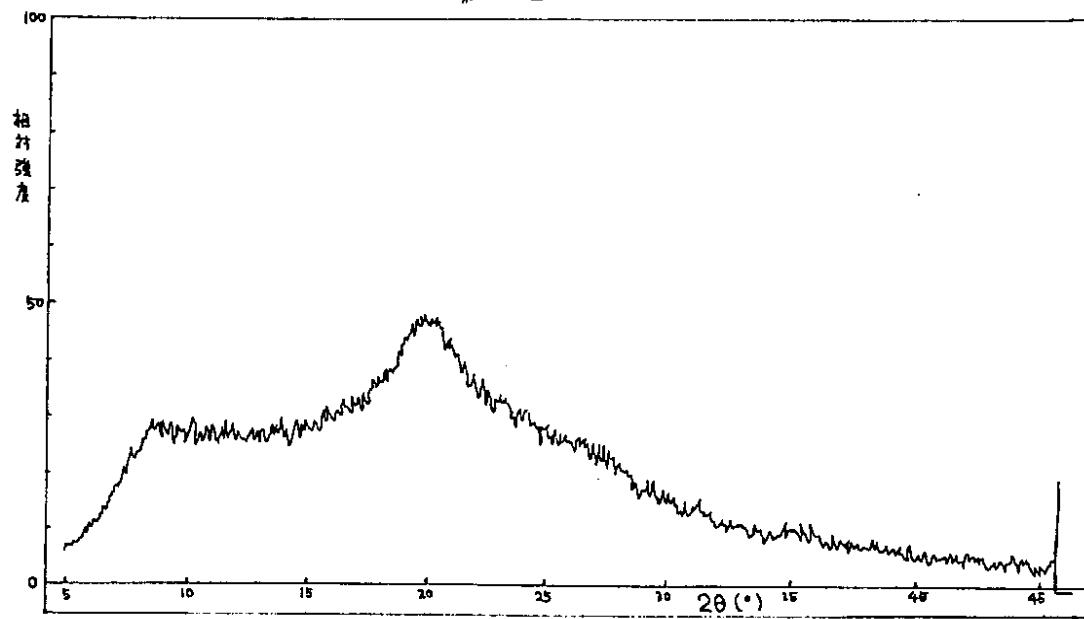
特許出願人

味の素株式会社

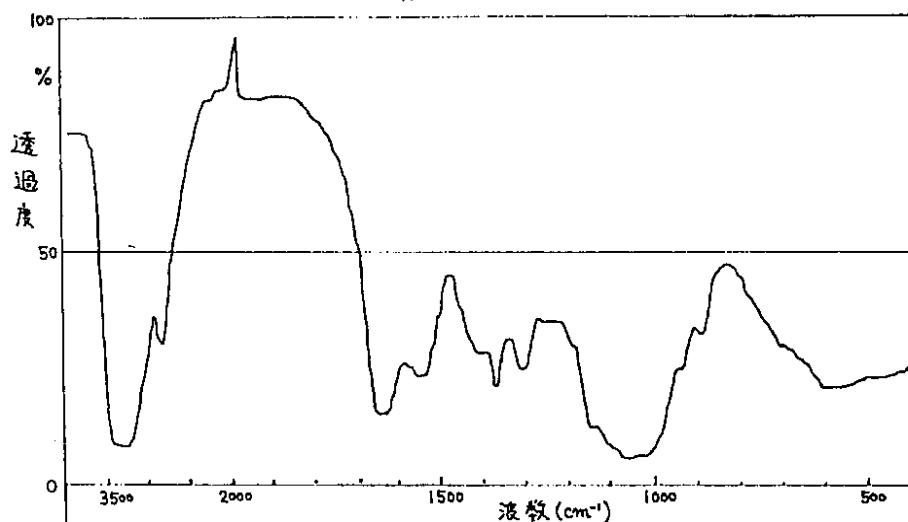
第1図



第2図



第3図



手続補正書

昭和51年1月10日

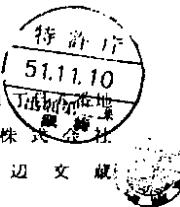
特許庁長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示 特願昭51-122054

2. 発明の名称 水溶性部分脱アセチル化キチン及びその製造法

3. 補正をする者

事件との因縁 特許出願人



51.11.10

特許

ノ

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

7. 補正の内容

- (1) 願書、第1頁発明者の欄「岩倉義雄」とあるを「岩倉義男」と訂正します。
 (2) 明細書、第2頁下より2行目に記載の「グルコサシン単位」を「グルコサミン単位」と訂正します。
 (3) 明細書、第10頁下より4行目に記載の、「このもののX線回折図」を「このもののX線回折像」と訂正します。
 (4) 明細書、第12頁上段に記載の第1表を次の通りに訂正します。

第1表

| 処理時間 | 脱アセチル化率 | 生成物の等電点pH | 水に対する溶解性 |
|------|---------|-----------|----------|
| 10 | 30 | 7.6 | 不溶 |
| 28 | 37 | 7.9 | " |
| 32 | 42 | 8.1 | 可溶 |
| 53 | 47 | 8.3 | " |
| 77 | 53 | 8.5 | " |
| 98 | 59 | 8.6 | " |
| 111 | 63 | 8.6 | 不溶 |
| 170 | 72 | 8.6 | " |
| 240 | 76 | 8.6 | " |

注：0.1N塩酸滴定曲線より求めた。

8. 添附書類

- (1) 住民票 1通
 (2) 補正願書 1通